

УДК 547.422.22+547.39.1

СИНТЕЗ 2-АЦЕТОКСИЭТИЛАКРИЛОВОГО ДИЭФИРА

М.К.Мамедов, Г.Н.Мехтиева, Дж.Г.Исмаилова

Институт нефтехимических процессов имени акад. Ю.Г.Мамедалиева
 Национальной АН Азербайджана
 AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы,30; e.mail: Gyunar_m@hotmail.com

Изучена реакция этерификации акриловой кислоты с 2-гидроксиэтилацетатом и в результате синтезирован 2-ацетоксиэтилакриловый смешанный диэфир этиленгликоля с выходом 94.4%. В отличие от существующих методов в процессе применен гетерогенный катализатор - нафталин-1,5-дисульфокислота и доказано, что он значительно упрощает технологию получения диэфира.

Ключевые слова: этиленгликоль, акриловая кислота, уксусная кислота, диэфир, нафталин-1,5-дисульфокислота.

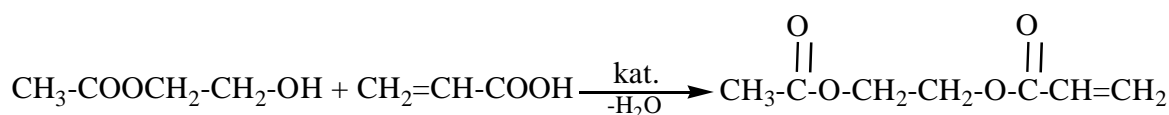
Известно, что эфиры акриловых кислот успешно применяются в промышленности для получения практически ценных продуктов: лакокрасочных материалов, органических стёкол, оптических линз, типографических красок, в медицине для приготовления зубных протезов и т.д. [1-3].

В последние годы наряду с алкил-, цикло-, бицикло- и трициклоалкилакрилатами большой интерес представляет получение акриловых мономеров, содер-

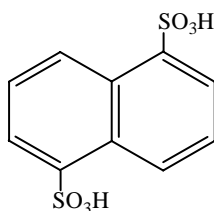
жащих различные функциональные группы [4-7].

Учитывая актуальность проблемы и расширение диапазона синтеза реакционноспособных мономеров, нами изучена реакция этерификации 2-гидроксиэтилацетата (ГЭАЦ) с акриловой кислотой (АК).

В результате синтезирован смешанный диэфир – 2-ацетоксиэтилакрилат (АОЭАК) по схеме:



В качестве катализатора применена нафталин-1,5-дисульфокислота (НДСК):



Катализатор является гетерогенным и после реакции легко отделяется и упрощает технологию получения акрилового соединения. Для нахождения оптимальных

условий получения диэфира АОЭАК проведён ряд опытов этерификации ГЭАЦ с АК, результаты которых показаны в таблице.

Получение АОЭАК этерификацией ГЭАЦ с АК (гидрохинон 0.1% масс. на АК)

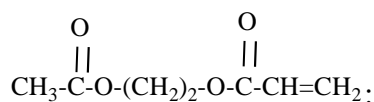
| Взято в реакцию, г. | | | | Условия реакции | | Выход АОЭАК, % |
|---------------------|------|------|--------|-----------------|-----------------|----------------|
| НДСК, г/% масс. | ГЭАЦ | АК | Бензол | Температура, °С | Продолжит., час | |
| 1.44/2 | 92.1 | 72.1 | 150 | 80-85 | 8 | 51.4 |
| 2.16/3 | 92.1 | 72.1 | 150 | 80-85 | 7 | 65.4 |
| 2.88/4 | 92.1 | 72.1 | 150 | 80-85 | 6 | 85.4 |
| 3.60/5 | 92.1 | 72.1 | 150 | 80-85 | 5 | 94.4 |
| 4.32/6 | 92.1 | 72.1 | 150 | 80-85 | 5 | 89.3 |
| 5.04/7 | 92.1 | 72.1 | 150 | 80-85 | 5 | 85.4 |

Как видно из полученных данных, приведённых в таблице, самый высокий выход АОЭАК получается при применении катализатора НДСК в расчёте 5.0% масс. на АК. При этом выход АОЭАК достигает 94.4%.

Необходимо отметить, что увеличение катализатора до 7.0% масс., наоборот, уменьшает выход целевого продукта до 85.4 %. Поэтому оптимальным количеством

НДСК является 5.0% масс. Что же касается продолжительности реакции, то она зависит от прекращения выделения воды. А это во многом зависит от количества катализатора.

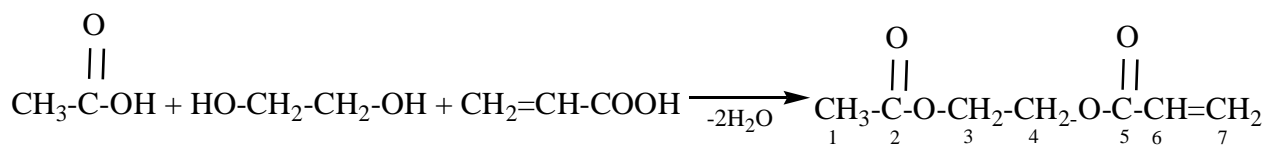
Определены физико-химические константы синтезированного 2-ацетоксиэтилакрилата (АОЭАК), данные которых приведены ниже:



молек. масса 158.15; температура кипения 80-82 °С/5 мм рт.ст.;
 d_4^{20} 1.1418; n_D^{20} 1.4488; выход 94.4 %.

Кроме того, нас интересовало также исключение одной стадии и упрощение технологии процесса получения этого диэфира. Поэтому реакцию проводили сначала этерификацией уксусной кислоты (УК) с этиленгликолем (ЭГ) в присутствии найденного оптимального количества ката-

лизатора, т.е. 5.0% масс. на АК. После выделения из системы рассчитанного количества воды катализат охлаждали до 30-35 °С и добавляли к нему АК и продолжали реакцию до конца. При этом исключали выделение из системы ГЭАЦ, что значительно упрощает технологию процесса получения диэфира:



Ниже приведены условия и полученные данные синтеза АОЭАК на основе этиленгликоля, при этом количество катализатора взято в расчете на массу АК (0.1% масс. гидрохинона на АК, продолжительность 8 ч.): было взято в реакцию ЭГ-62 г, УК-60 г, АК-72.1 г, НДСК – 3.6 г при температуре 80-85 °С.

Проведенные исследования показали, что при упрощении получения АОЭАК выход составил 93.9% .

Определена степень чистоты и физико-химические константы синтезированного акрилового диэфира, которые совпадали с физико-химическими константами укусно-акрилового диэфира, полученного на основе ГЭАЦ.

Степень чистоты синтезированного диэфира определяли хроматографическим анализом, она составила 97.5-99.0%.

Структура полученного диэфира подтверждена ИК- и ЯМР ¹Н и ¹³С-спектральными анализами, полосы поглощения и химические сдвиги приведены ниже:

ИК, γ (см⁻¹): -C=O 1724, 1730; C=C- 1635; CH₂=CH- 817, 987; CH₃- 1357; C-O-C- 1046, 1217; CH₃-, CH₂- 2800-3000.

ЯМР, δ ¹Н (м.д.): 3.20-4.35 т (2CH₂); 2.21с (CH₃), 6.05-6.65 д. (CH₂=CH-).

ЯМР, δ ¹³С (м.д.): 164.10 - C⁵; 163.21- C²; 130.05-C⁶; 126.51-C⁷; 60.21-C⁴, 65.20-C³; 20.15-C¹.

Синтезированный акрилат является новым мономером для синтеза практически ценных высокомолекулярных продуктов и в частности может быть применен в качестве мономера для получения оптических линз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция получения смешанного диэфира этиленгликоля была проведена путём этерификации на установке Дина-Старка. Получен 2-гидроксиэтилацетат (ГЭАЦ) в присутствии катализатора НДСК. Реакцию проводили до прекращения выделения воды. Затем фильтрацией отделяли катализатор от эфира и атмосферной разгонкой выделяли бензол, а вакуумной перегонкой выделяли целевой продукт – диэфир - 2 ацетоксиэтилакрилат (АОЭАК). Его степень чистоты изучена с помощью ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8 МД, длина колонки которой составляет 1 м, температура детектора, колонки и испарителя 180, 120, 250 °С соответственно, ток детектора 100 мА, скорость

газа-носителя-гелия 45 мл/мин., неподвижная фаза - 10.0% масс. полиэтиленгликольсукцинат на сферохроме.

ИК-спектры сняты на спектрометре «Alpha» (фирма «Bruker», Германия) в области 600-4000 см⁻¹. ЯМР спектры сняты на приборе фирмы «Bruker» (США) с частотой 300 мГц в растворителе ацетон *дб*.

В работе использованы следующие свежеперегранные исходные соединения, физико-химические свойства которых совпали с литературными данными [8]:

УК - т.кип. 118⁰С, *d*₄²⁰ 1.0461, *n*_д²⁰ 1.3716; ЭГ - т.кип. 197⁰С, *d*₄²⁰ 1.1152, *n*_д²⁰ 1.4321; АК - т.кип. 141⁰С, *d*₄²⁰ 1.0616, *n*_д²⁰ 1.4226; НДСК - т.плав. 240-245⁰С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Singa Tobing, Andrew Klein, L.H. Sperling, Bob Petrasko // Effect of network morphology on adhesive performance in emulsion blends of acrylic pressure sensitive adhesives // J.Appl.Polym. Sci.2001.81.№9.P.2109-2117.
2. Пат.66.77398.(2002).США. // РЖХИМ. 2004. 18У112П.//Pat.66.77398. (2002). USA. // RJXim.2004.18U112P.
- 3.Пат.576711.(2001).США.//РЖХИМ.2003.24Т254П.//Pat.6576711.(2001).USA.//R JXim.2003.24T254P.
4. Мамедов М.К., Набиева Е.К. Получение и превращение алициклических сложных эфиров акриловых кислот. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2005.3(22). С.57-64. //Mamedov M.K.,Nabiyeva E.K. Poluchenie i prevrashenie aliciklicheskih slojnikh efirov akrilovikh kislot. //Processı neftekhimii i neftepererabotki. 2005.3(22). S.57-64.
5. Мамедов М.К., Джафарова Э.Н., Расулова Р.А. Получение и превращение трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-3-ен-8(9)-илакрилата. //Азерб.хим.журн. 2005 №2. С.116-122. // Mamedov M.K., Djafarova E.N.,Rasulova R.A. Poluchenie i prevrashenie triciklo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-8(9)-ilakrilata . Azerb.khim.jurn.2005 №2. S. 116-122.
6. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Велиева С.А. Синтез акрилатов на основе тетрациклододецена и его метилпроизводного. //Журнал прикл. хим.2012.Т.85.Вып.2. С.341-344. //Mamedov M.K., Rasulova R.A., Veliyeva S.A. Sintez akrilatov na osnove tetraciklododetsena i ego metilproduzvodnogo. // Jurnal prikl.khim.2012.T.85.Vyp.2.S.341-344.
7. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Москва. Изд. «Наука» МАИК «Наука/Интерпериодика». 2002.696 с. // Plate N.A., Slivinskiy E.V. Osnovi khimii i tekhnologii monomerov. Moskva. Izd. «Nauka» MAIK «Nauka/Interperiodika». 2002.696s.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии Киев. «Наукова думка». 1974. 991с. //Qoronovskiy İ.T., Nazarenko Y.P., Nekrach E.F. Kratkiy spravochnik po khimii. Kiev: «Naukova dumka». 1974.991 s.

2-ASETOKSİETİLAKRİL DİEFİRİNİN SİNTEZİ**M.K.Məmmədov, G.N.Mehdiyeva, C.H.İsmayilova**

Akril turşusunun 2-hidroksietilasetat ilə efirləşmə reaksiyası öyrənilmiş və nəticədə 94.4% çıxım ilə etilenqlikolun 2-asetoksietilakril qarışıq diefiri sintez olunmuşdur. Mövcüd üsullardan fərqli olaraq prosedə heterogen katalizator - naftalin-1,5-disulfoturşu tətbiq olunmuş və təsdiq olunmuşdur ki, bu katalizator diefirinin alınma texnologiyasını sadələşdirir.

Açar sözlər: etilenqlikol, akril turşusu, asetat turşusu, diefir, naftalin-1,5-disulfoturşu.

SYNTHESIS OF DIESTER 2-ACETOXY ETHYL AKRYLATE**M.K.Mamedov, G.N.Mehtiyeva, J.H.Ismayilova**

The reaction of etherification of acrylic acid with 2-hydroxyethylacetate has been studied, as a result, there has been synthesized 2- mixed diester of ethylene glycol with yield 94.4%. Unlike existing methods, there has been used the heterogeneous catalyst - naphthalene-1,5-disulfonic acid to prove that it essentially simplifies the technology of diester formation.

Keywords: ethylene glycol, acrylic acid, acetic acid, diethers, naphthalene-1,5-disulfonic acid, reaction active monomers.

Поступила в редакцию 14.12.2013.